

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-200453

(43)Date of publication of application : 15.07.2003

(51)Int.Cl.

B29C 45/14
B29C 65/70
// B29K 67:00
B29K105:22
B29K705:02

(21)Application number : 2001-400987

(71)Applicant : TAISEI PLAS CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.2001

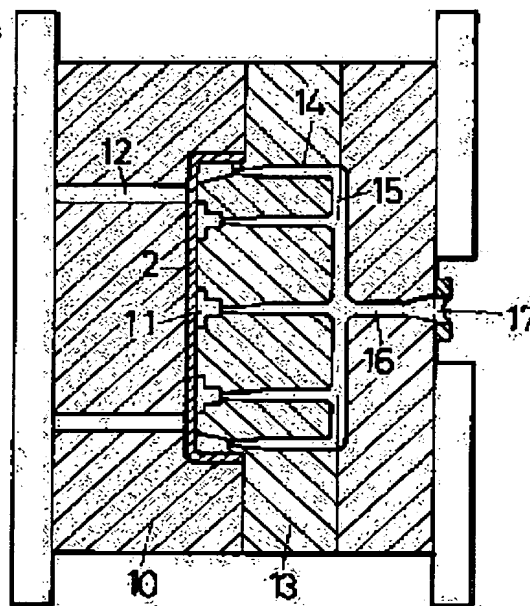
(72)Inventor : NARUTOMI MASANORI
ANDO NAOKI
TAKAHASHI MASAO
SHIRAISHI MASAO

(54) COMPOSITE OF ALUMINUM ALLOY AND RESIN AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a product which has the merits of a metal box and the merits of the structure of a synthetic resin in an electronic device and a household electrical appliance, is improved in productivity, can be mass-produced and designed freely in terms of its shape and structure, and is useful for reducing weight and increasing strength not only in the electronic device and the household electrical appliance but also in various parts and a structure.

SOLUTION: An aluminum frame 2 is contacted with at least one of ammonia, hydrazine, pyridine, and an amine compound for pretreatment. The pretreated frame is inserted into an injection molding mold for injecting a rib 3. The rib 3 is molded by packing a thermoplastic resin composition on the surface of the frame 2 by injection molding. In the molded box of a case cover 1, the metal frame 2 and the rib 3 of the thermoplastic resin composition are joined together so that the features of the metal in terms of strength and the design of appearance can be utilized, and the shape and structure of the inside of the box can be made complex.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】アンモニア、ヒドラジン、ピリジン、及びアミン系化合物から選択される1種以上と接触させる工程を経たアルミニウム合金形状物と、

前記アルミニウム合金形状物の表面に、ポリアルキレンテレフタレート、前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とする共重合体、及び前記ポリアルキレンテレフタレートを成分として含む熱可塑性樹脂組成物から選択される1種以上が一体に付着していることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体。

【請求項2】塩基水溶液に浸漬し、次に酸水溶液に浸漬した後に、アンモニア、ヒドラジン、ピリジン、及びアミン系化合物から選択される1種以上と接触させる工程を経たアルミニウム合金形状物と、

前記アルミニウム合金形状物の表面に、ポリアルキレンテレフタレート、前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とする共重合体、及び前記ポリアルキレンテレフタレートを成分として含む熱可塑性樹脂組成物から選択される1種以上が一体に付着していることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体。

【請求項3】水溶性還元剤の水溶液に浸漬した後に、アンモニア、ヒドラジン、ピリジン、及びアミン系化合物から選択される1種以上と接触させる工程を経たアルミニウム合金形状物と、

前記アルミニウム合金形状物の表面に、ポリアルキレンテレフタレート、前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とする共重合体、及び前記ポリアルキレンテレフタレートを成分として含む熱可塑性樹脂組成物から選択される1種以上が一体に付着していることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体。

【請求項4】請求項1ないし3から選択される1項に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体において、前記ポリアルキレンテレフタレートが、ポリブチレンテレフタレートであることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体。

【請求項5】請求項4に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体において、

前記ポリブチレンテレフタレートのポリマーが、ポリブチレンテレフタレート単独のポリマー、ポリブチレンテレフタレートとポリカーボネートのポリマーコンパウンド、ポリブチレンテレフタレートとアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂のポリマーコンパウンド、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートのポリマーコンパウンド、及びポリブチレンテレフタレートとポリスチレンのポリマーコンパウンドから選択される1種以上であることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体。

【請求項6】請求項5に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体において、

前記ポリマーには、機械的強度を高めるために高強度繊維

が加えられていることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体。

【請求項7】請求項6に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体において、

前記高強度繊維は、ガラス繊維、炭素繊維、及びアラミド繊維から選択される1種以上からなることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体。

【請求項8】請求項5に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体において、

10 前記ポリマーには、物性を改良するための充填材が加えられていることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体。

【請求項9】請求項8に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体において、

前記充填材は、カーボンブラック、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、タルク、粘土、リグニン、アスベスト、雲母、石英粉、及びガラス球から選択される1種以上からなることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体。

20 【請求項10】アルミニウム合金と熱可塑性樹脂組成物の複合体の製造方法であって、

前記アルミニウム合金を機械加工してアルミニウム合金形状物とする加工工程と、

前記アルミニウム合金形状物をアンモニア、ヒドラジン、ピリジン、及びアミン系化合物から選択される1種以上と接触させる接触工程と、

成形用の金型に前記接触工程で接触処理された前記アルミニウム合金形状物を挿入して、前記アルミニウム合金形状物の表面に、ポリアルキレンテレフタレート、

30 前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とする共重合体、及び前記ポリアルキレンテレフタレートを成分として含む熱可塑性樹脂組成物から選択される1種以上を加圧、加熱して一体にする成形工程とからなることを特徴とするアルミニウム合金形状物と樹脂の複合体の製造方法。

【請求項11】アルミニウム合金と熱可塑性樹脂組成物の複合体の製造方法であって、

前記アルミニウム合金を機械加工してアルミニウム合金形状物とする加工工程と、

40 前記アルミニウム合金形状物を塩基性水溶液に浸漬する第1浸漬工程と、

前記第1浸漬工程で浸漬処理された前記アルミニウム合金形状物を中和処理するために酸水溶液に浸漬する第2浸漬工程と、

前記第2浸漬工程で浸漬処理された前記アルミニウム合金形状物をアンモニア、ヒドラジン、ピリジン、及びアミン系化合物から選択される1種以上と接触させる接触工程と、

成形用の金型に前記接触工程で接触処理された前記アルミニウム合金形状物を挿入して、前記アルミニウム

合金形状物の表面に、ポリアルキレンテレフタレート、前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とする共重合体、及び前記ポリアルキレンテレフタレートを成分として含む熱可塑性樹脂組成物から選択される1種以上を加圧、加熱して一体にする成形工程とからなることを特徴とするアルミニウム合金形状物と樹脂の複合体の製造方法。

【請求項12】請求項11に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法であって、

前記塩基性水溶液は、水酸化アルカリ金属の水溶液であることを特徴とするアルミニウム合金形状物と樹脂の複合体の製造方法。

【請求項13】アルミニウム合金と熱可塑性樹脂組成物の複合体の製造方法であって、

前記アルミニウム合金を機械加工してアルミニウム合金形状物とする加工工程と、

前記アルミニウム合金形状物を水溶性還元剤の水溶液に浸漬する第1浸漬工程と、

前記第1浸漬工程で浸漬処理された前記アルミニウム合金形状物を、アンモニア、ヒドラジン、ピリジン、アミン系化合物から選択される1種以上と接触させる接触工程と、

成形用の金型に前記接触工程で接触処理された前記アルミニウム合金形状物を挿入して、前記アルミニウム合金形状物の表面に、ポリアルキレンテレフタレート、前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とする共重合体、及び前記ポリアルキレンテレフタレートを成分として含む熱可塑性樹脂組成物から選択される1種以上を加圧、加熱して一体にする成形工程とからなることを特徴とするアルミニウム合金形状物と樹脂の複合体の製造方法。

【請求項14】請求項13に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法において、

前記酸水溶性還元剤は、亜硫酸アルカリ金属、亜硫酸水素アルカリ金属、ヒドラジン、水素化ホウ素アルカリ金属、及び水素化アルミニウムアルカリ金属から選択される1種以上の水溶液であることを特徴とするアルミニウム合金形状物と樹脂の複合体の製造方法。

【請求項15】請求項10ないし14から選択される1項に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法において、

前記成形工程は、射出成形で行うものであることを特徴とするアルミニウム合金形状物と樹脂の複合体の製造方法。

【請求項16】請求項10ないし15から選択される1項に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法において、

前記ポリアルキレンテレフタレートが、ポリブチレンテレフタレートであることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法。

【請求項17】請求項16に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法において、

前記ポリブチレンテレフタレートのポリマーが、ポリブチレンテレフタレート単独のポリマー、ポリブチンテレフタレートとポリカーボネートのポリマーコンパウンド、ポリブチレンテレフタレートとアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂のポリマーコンパウンド、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートのポリマーコンパウンド、及びポリブチレンテレフタレートとポリスチレンのポリマーコンパウンドから選択される1種以上であることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法。

【請求項18】請求項17に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法において、

前記ポリマーには、機械的強度を高めるために高強度繊維が加えられていることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法。

【請求項19】請求項18に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法において、

前記高強度繊維は、ガラス繊維、炭素繊維、及びアラミド繊維から選択される1種以上からなることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法。

【請求項20】請求項17又は18に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法において、

前記ポリマーには、物性を改良するための充填材が加えられていることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法。

【請求項21】請求項20に記載のアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造において、

前記充填材は、カーボンブラック、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、タルク、粘土、リグニン、アスベスト、雲母、石英粉、及びガラス球から選択される1種以上からなることを特徴とするアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子機器の筐体、家電機器の筐体、構造用部品、機械部品等に用いられるアルミニウム合金と樹脂の複合体とその製造方法に関する。更に詳しくは、各種機械加工方法で製造されたアルミニウム合金形状物に、熱可塑性樹脂を一体化した構造物に関し、モバイル用の各種電子機器、家電製品、医療機器、車両用構造部品、車両搭載用品、建築資材の部品、その他の構造用部品や外装用部品等に用いられるアルミニウム合金と樹脂の複合体とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属と樹脂を一体化する技術は、自動車、家庭電化製品、産業機器等の部品製造等の広い分野から求められており、このために多くの接着剤が開発さ

れている。この中には非常に優れた接着剤がある。常温、又は加熱により機能を発揮する接着剤は、金属と合成樹脂を一体化する接合に使われ、この接合方法は現在では一般的な技術である。

【0003】しかしながら、接着剤を使用しない、より合理的な接合方法がないか従来から研究されて来た。マグネシウム、アルミニウムやその合金である軽金属類、ステンレスなど鉄合金類に対して、接着剤の介在なしで高強度のエンジニアリング樹脂を一体化する方法、例えば、金属側に樹脂成分を射出成形等の方法で接着（固着）する方法、略して本発明者が定義し銘々する「射出接着」（射出成形による成形方法に限定する意味ではない。）法は、現在のところ実用化されていない。

【0004】本発明者らは鋭意研究開発を進め、水溶性還元剤の水溶液にアルミニウム合金形状物を浸漬した後、アルキレンテレフタレート樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂組成物と高温高压下で接触させると特異的に接着力（本発明では、「固着力」と同義に用いる。）が上昇することを発見した。これを特願2001-314854号として提案した。

【0005】本発明者らは、金属合金のうち特にアルミニウム合金に注目した。アルミニウムは軽量であり資源としても豊富である。この合金化や表面処理で、本来の物性である優れた伸展性、電導性、熱伝導性に加え、合金化で高強度化、高耐食性化、快削性化、高伸展性化などが可能であり、現在、広い分野で用いられているためである。特に今後、個人の情報化が更に進展しモバイル電子機器が汎用的に使われるようになれば、これらの機器の軽量化への要望がより高くなることが予想される。この点でアルミニウム合金は更に利用度が大きくなると予想される。

【0006】本発明者らは、本発明者らによる前述した発明のうちアルミニウム合金とポリブチレンテレフタレート（以下、「PBT」という。）を主に含有する熱可塑性樹脂組成物に対象を絞って、前述した発明に関する水平展開に関し実験を繰り返した。前述した発明ではアルミニウム合金を、水溶性還元剤の水溶液で処理するのが特徴であったが、還元剤を使用しても処理水溶液から取り出すと空気中の酸素により瞬時に表面は酸化され、最終的な表面状態で言えば表面はゼロ価のアルミニウム金属状態ではないことがX線電子分光法（XPS）による表面分析等で観察された。

【0007】一方、前述した発明で主に使用したヒドラジンは特に危険なものではないが、これ以外で表面処理した有効な処理薬品を確認することも大事なことを考えた。これらを勘案し、射出接着理論の仮説作りと実証実験を行なうこととした。これは、確実な射出接着法を開発する上で役立つと考えたからである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】前述した本発明者らの

発明を進展させ、ヒドラジンや高価な水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）、扱いが難しい水素化アルミニウムリチウム等の還元剤を使用しないでアルミニウム合金の表面を処理し、同じ目的を達成する方法を開発しようとした。

【0009】また、アルミニウム合金には強度やその他の性質を改良した多くの種類がある。マグネシウム、珪素、銅、その他の金属が含有されるアルミニウム合金に対しても満足できる射出接着力で樹脂が接着できるような前処理方法も必要であった。

【0010】

【課題を解決するための手段】第1の本発明のアルミニウム合金と樹脂の複合体は、アンモニア、ヒドラジン、ヒドラジン誘導体、及び水溶性アミン系化合物から選択される1種以上の水溶液に浸漬する工程を経たアルミニウム合金形状物と、前記アルミニウム合金形状物の表面に、ポリアルキレンテレフタレート、前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とする共重合体、及び前記ポリアルキレンテレフタレートを成分として含む熱可塑性樹脂組成物から選択される1種以上が一体に付着していることを特徴とする。

【0011】第1の本発明のアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法は、前記アルミニウム合金を機械加工してアルミニウム合金形状物とする加工工程と、前記アルミニウム合金形状物をアンモニア、ヒドラジン、ヒドラジン誘導体、及び水溶性アミン系化合物から選択される1種以上の水溶液に浸漬する浸漬工程と、成形用の金型に前記浸漬工程で浸漬処理された前記アルミニウム合金形状物を挿入して、前記アルミニウム合金形状物の表面に、ポリアルキレンテレフタレート、前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とする共重合体、及び前記ポリアルキレンテレフタレートを成分として含む熱可塑性樹脂組成物から選択される1種以上を加圧、加熱して一体にする成形工程とからなることを特徴とする。

【0012】第2の本発明のアルミニウム合金と樹脂の複合体は、塩基水溶液に浸漬し、次に酸水溶液に浸漬した後に、アンモニア、ヒドラジン、ヒドラジン誘導体、及び水溶性アミン系化合物から選択される1種以上の水溶液に浸漬する工程を経たアルミニウム合金形状物と、前記アルミニウム合金形状物の表面に、ポリアルキレンテレフタレート、前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とする共重合体、及び前記ポリアルキレンテレフタレートを成分として含む熱可塑性樹脂組成物から選択される1種以上が一体に付着していることを特徴とする。

【0013】第2の本発明のアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造方法は、前記第1の発明の製造方法に加えて、前記アルミニウム合金形状物の前記加工工程の後に、前記アルミニウム合金形状物を塩基性水溶液に

浸漬する第 1 浸漬工程と、前記第 1 浸漬処理で浸漬処理された前記アルミニウム合金形状物を中和処理するために酸水溶液に浸漬する第 2 浸漬工程と、を加えると良い。

【0014】第 3 の本発明のアルミニウム合金と樹脂の複合体は、水溶性還元剤水溶液に浸漬した後に、アンモニア、ヒドラジン、ヒドラジン誘導体、及び水溶性アミン系化合物から選択される 1 種以上の水溶液に浸漬する工程を経たアルミニウム合金形状物と、前記アルミニウム合金形状物の表面に、ポリアルキレンテレフタレート、前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とする共重合体、及び前記ポリアルキレンテレフタレートを成分として含む熱可塑性樹脂組成物から選択される 1 種以上が一体に付着していることを特徴とする。

【0015】第 3 の本発明のアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造は、前記アルミニウム合金を機械加工してアルミニウム合金形状物とする加工工程と、前記アルミニウム合金形状物を水溶性還元剤の水溶液に浸漬する第 1 浸漬工程と、前記第 1 浸漬工程で浸漬処理された前記アルミニウム合金形状物を、アンモニア、ヒドラジン、ヒドラジン誘導体、及び水溶性アミン系化合物から選択される 1 種以上の水溶液に浸漬する第 3 浸漬工程と、成形用の金型に前記第 3 浸漬工程で浸漬処理された前記アルミニウム合金形状物を挿入して、前記アルミニウム合金形状物の表面に、ポリアルキレンテレフタレート、前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とする共重合体、及び前記ポリアルキレンテレフタレートを成分として含む熱可塑性樹脂組成物から選択される 1 種以上を加圧、加熱して一体にする成形工程とからなることを特徴とする。

【0016】以下、前述した各本発明のアルミニウム合金と樹脂の複合体の製造を構成する各要件毎に詳細に説明する。

【0017】〔アルミニウム合金形状物〕アルミニウム合金形状物の素材として使用されるアルミニウム合金は、JIS規格化されている 1000~7000 番系の物、またダイキャストグレードの各種のものが使用できる。1000 番系は高純度アルミ系の合金であるが、その他はアルミニウム以外にマグネシウム、珪素、銅、マンガン、その他が含まれた多種の目的に合わせた合金系である。この表面の前処理工程は、アルミニウム以外の金属が比較的多く含まれる合金種では、後述する「前処理法／処理法Ⅱ」が好ましい方法であるが、必ずしもこの前処理工程は必要なものではない。何れにせよ、高純度アルミニウム合金のみならず現在実際に使用されているアルミニウム合金の多くが使用可能である。

【0018】射出成形による樹脂の接着を行う場合、アルミニウム合金形状物は、アルミニウム合金の塊、板

材、棒材などから塑性加工、鋸加工、フライス加工、放電加工、ドリル加工、プレス加工、研削加工、研磨加工等を単独、又はこれらの加工を組み合わせることで所望の形状に機械加工する。この機械加工により、射出成形加工のインサート用として必要な形状、構造に加工される。必要な形状、構造に加工されたアルミニウム合金形状物は、接着すべき表面が酸化や水酸化された錆等の厚い被膜がないことが必要であり、長期間の自然放置で表面に錆の存在が明らかなものは研磨して取り除くことが必要である。

【0019】研磨と兼ねてもよいが、以下に述べる水溶液を使った表面処理工程の直前にサンドブラスト加工、ショットブラスト加工、研削加工、バレル加工等で表面層を機械加工により除去することが好ましい。後述する熱可塑性樹脂組成物と接着（固着）する面がこれらの加工によって表面が粗い面、即ち表面粗さが大きくなり、より接着効果を高めることが好ましい。

【0020】加えて、表面加工は、金属加工工程で残った表面の油脂層、機械加工後にアルミニウム合金形状物の保存保管期間中に、その表面に生じた酸化物層、腐食層等を剥ぎ取ってアルミニウム合金表面を更新するなどの重要な役目がある。これで次工程の効果を更新された表面全体に均一に作用させることができる。また、本発明者らによれば、ブラスト処理をしたアルミニウム合金形状物は、乾燥空気下での 1 週間程度の保管であれば、即日、次工程で処理したものとその表面状態は大差ないようであった。

【0021】〔洗浄工程〕この洗浄工程は、前述した機械加工で表面を加工するので必ずしも必要ではない。しかしながら、アルミニウム合金形状物の表面には、油脂類や微細な塵が付着している。特に、機械加工された表面には、機械加工時に用いられるクーラント液、切粉等が付いておりこれらを洗浄することが好ましい。汚れの種類によるが、有機溶剤での洗浄と水洗浄の組合せで行なうのが好ましい。水溶性の有機溶剤、例えば、アセトン、メタノール、エタノールなどであれば、有機溶剤に浸漬して油性汚れを除いた後で水洗して溶剤を除くのが容易である。もし強く油性物が付着している状況であれば、ベンジン、キシレンなどの有機溶剤で洗浄する。

【0022】この場合も後で水洗浄して乾燥することが好ましい。洗浄後の保存期間も可能な限り短くする。出来れば、この洗浄工程と次に示す工程（前処理工程）は時間を置かず引き続いて処理されるのが好ましい。連続的に処理する場合は、洗浄工程の後に乾燥する必要はない。

【0023】〔前処理工程／処理法Ⅰ〕アルミニウム合金形状物をアンモニア（ NH_3 ）、ヒドラジン（ N_2H_4 ）、ピリジン（ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ）、アミン系化合物から選択される 1 種以上と接触させる。前工程で得たアルミニウム合金形状物にこれら窒素含有化合物を吸着させるのがこの工程の目的である。窒素含有化合物としては、広い

意味のアミン系化合物と言える、アンモニア、ヒドラジン、ピリジン、メチルアミン ((CH_3NH_2))、ジメチルアミン ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$)、トリメチルアミン ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$)、エチルアミン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$)、ジエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ H)、トリエチルアミン ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$)、エチレンジアミン ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)、エタノールアミン (モノエタノールアミン ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$))、アリルアミン ($\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{N}$ H₂)、ジエタノールアミン ($(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$)、トリエタノールアミン ($(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$)、アニリン ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$)、その他アミン類が好ましい。

【0024】蒸気圧の高いアンモニアや低級アミン類はそのガス中をくぐらすことでこの工程を進めることができるし、ヒドラジンや蒸気圧の低いアミン系化合物は水や有機溶剤に溶解してその中にアルミ合金形状物を浸漬することや、希釈せず直接浸漬させて接触を終えることも可能である。

【0025】ガス接触させる場合、例えばアンモニアの場合は、市販のアンモニアポンプを使用するか、市販のアンモニア水を容器に半分満たしその気層部を通過させる方法も使用できる。低級アミンなどは水溶液としてから若干加熱することでその蒸気にアルミ合金を触れさせることができる。ヒドラジンやエタノールアミン類は水溶液が適している。低級アミンは水溶液でもトルエン溶液でも使用できる。液化アンモニアやピリジンに直接浸漬することも効果があるが、前者では工業的な設備の作成が大変で、後者では処理後のピリジンの処理が大変であり、実際的でない。

【0026】本工程で使用する広義のアミン類に属する窒素化合物は何れも臭気が強く酷いから、その意味では希釈溶液での扱いが最も好ましいが、常圧のアンモニアガスとの接触で工程を組むのであれば、その設備はそれほど厄介でないかもしれない。常圧のアンモニアガス中をくぐらす場合の条件としては、常温で数十分～数日が好ましい。低級アミンやヒドラジン、アニリン、ピリジンと接触させる場合は、濃度3%～30%の水溶液として、常温～70℃で数分～数十分が使用できる。希釈せず、含窒素化合物に直接浸漬した場合は、数分～数十分の浸漬で十分とみている。この場合、十分に水洗し、乾燥する。

【0027】〔前処理工程／処理法II〕前述した前処理法Iの前に次に説明する前処理IIを行うと、アルミニウム合金形状物と熱可塑性樹脂組成物との接着が効果的である。アルミニウム合金表面に微細なエッチング面を形成するための処理である。アルミニウム合金形状物をまず塩基性水溶液 ($\text{pH} > 7$) に浸漬し、その後にアルミニウム合金形状物を水洗する。塩基性水溶液に使う塩基としては、水酸化ナトリウム (NaOH)、水酸化カリウム (KOH) 等の水酸化アルカリ金属類の水酸化物、又はこれらが含まれた安価な材料であるソーダ灰 (Na_2CO_3 、無水炭酸ナトリウム)、アンモニア等が使用

できる。

【0028】また、水酸化アルカリ土類金属 (Ca , Sr , Ba , Ra) 類も使用できるが、実用上は安価で効能のよい前者の群から選べばよい。水酸化ナトリウム使用の場合は0.1～数%濃度の水溶液、ソーダ灰使用の場合も0.1～数%が好ましく、浸漬時間は常温では数分である。この浸漬処理後、水洗する。塩基性水溶液に浸漬することにより、アルミニウム合金の表面は水素を放ちつつアルミン酸イオンになって溶解し、アルミニウム合金の表面は微細なエッチング面になる。

【0029】中和処理

次に酸水溶液に浸漬し、その後水洗する。酸水溶液を使用する目的は中和である。水酸化ナトリウムなどが前工程でアルミニウム表面に残存すると、製品として使用されるとき腐食の進行を早めることが予想されるので中和が必要である。また、マグネシウム、銅、珪素等のアルミニウム合金内に固溶していた金属が塩基性水溶液の前工程では完全溶解せずに表面近傍に水酸化物その他の組成物となって存在しているので、酸水溶液に浸漬することでこれらを取り除くこともできる。

【0030】従って、この目的に合う酸水溶液であれば如何なる酸水溶液であってもよい。具体的には、希硝酸が好ましく、珪素含有のアルミニウム合金では酸化ケイ素対策でフッ化水素酸を添加することも好ましい。硝酸 (HNO_3) の濃度は数%程度、フッ化水素酸 (液体フッ化水素の水溶液) の濃度は0～0.5%が好ましく使用できる。硝酸の濃度が高いと、アルミニウム合金の表面がアルマイト状態に近づき次工程で不都合が生じ易い。浸漬時間は数分で十分である。前工程で、表面に灰汁の様な物 (アルミニウムに添加されている金属の水酸化物や酸化ケイ素が主成分) が付着して汚れ付着のようになっている場合は、この灰汁状物が溶けるか剥がればこの工程を終了してよいと判断する。次に、アルミニウム合金形状物を酸水溶液から引き上げて水洗する。

【0031】アミン系化合物等への浸漬

次に、前述した前処理法Iと同様に、アルミニウム合金形状物をアンモニア (NH_3)、ヒドラジン (N_2H_4)、ピリジン ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)、アミン系化合物から選択される1種以上と接触させる。これらの接触方法は、前述した前処理法Iと全く同一である。

【0032】〔前処理工程／処理法III〕前述した前処理法Iの前に次に説明する前処理IIIを行うと、アルミニウム合金形状物と熱可塑性樹脂組成物との接着が効果的である。アルミニウム合金形状物をまず水溶性還元剤の水溶液に浸漬し水洗する。水溶性還元剤としては、亜硫酸アルカリ金属、亜硫酸水素アルカリ金属、ヒドラジン (N_2H_4)、水素化ホウ素アルカリ金属 (例えば、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 等)、水素化アルミニウムアルカリ金属 (例えば、水素化アルミニウムリチウム (LiAlH_4) 等) 等が使用できるが、特に、

10

20

30

40

50

亜硫酸ナトリウムが好ましく使用できる。亜硫酸ナトリウム水溶液を使用する場合、濃度は1～5%程度、浸漬時間は常温で数分～10分である。

【0033】次に、前述した前処理法Iと同様に、アルミニウム合金形状物をアンモニア(NH₃)、ヒドラジン(N₂H₄)、ピリジン(C₅H₅N)、アミン系化合物から選択される1種以上と接触させる。これらの接触方法は、前述した前処理法Iと全く同一である。

【0034】〔前処理後のアルミニウム合金形状物の保管〕乾燥後のアルミニウム合金形状物は乾燥空気下で保管する。この保管時間は短いほうがよいが、常温で1週間以内であれば問題はない。

【0035】〔熱可塑性樹脂組成物〕アルミニウム合金形状物に固着される熱可塑性樹脂組成物について述べる。熱可塑性樹脂組成物は、前記アルミニウム合金形状物の表面に、ポリアルキレンテレフタレート、前記ポリアルキレンテレフタレートを主体とする共重合体、及び前記ポリアルキレンテレフタレートを成分として含む熱可塑性樹脂組成物から選択される1種以上を用いる。

【0036】ポリアルキレンテレフタレートとしてPBTが好ましく、このPBTのポリマーは、PBT単独のポリマー、PBTとポリカーボネート(以下、「PC」という。)のポリマーコンパウンド、PBTとアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂(以下、「ABS」という。)のポリマーコンパウンド、PBTとポリエチレンテレフタレート(以下、「PET」という。)のポリマーコンパウンド、及びPBTとポリスチレン(以下、「PS」という。)のポリマーコンパウンドから選択される1種以上が好ましく使用できる。

【0037】また、これらポリマーにフィラーを含有させて機械的特性を改善する。フィラーの含有は、特にアルミニウム合金形状物と熱可塑性樹脂組成物との線膨張率を一致させるという観点から非常に重要である。フィラーとしては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、その他これらに類する高強度繊維が良い。

【0038】前記ポリマーコンパウンドには、物性を改良するための充填材が加えられていると良い。充填材は、カーボンブラック、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、タルク、粘土、リグニン、アスベスト、雲母、石英粉、ガラス球等のように公知の材料から選択される1種以上からなると良い。

【0039】前記フィラーを含まない場合でも強固に接着し、金属に接着した樹脂成形物を取り去るには非常に強い力が必要である。しかしながら成形された複合体を温度サイクル試験にかけると、前記フィラーを含まない熱可塑性樹脂組成物の系ではサイクルを重ねることで急速に接着強度が低下する。これには二つの原因があると推定される。

【0040】一つは、線膨張率でアルミニウム合金形状

物と熱可塑性樹脂組成物に大きな差があることによる。純アルミニウムの線膨張率は金属の中では大きい方が、それでも熱可塑性樹脂組成物よりかなり小さい。フィラーの存在は熱可塑性樹脂組成物の線膨張率を下げ、アルミニウム合金の線膨張率(純アルミニウムで 2.386×10^{-5})に近づける。フィラーの種類とその含有率を選べば線膨張率はアルミニウム合金にかなり近い値にできる。

【0041】もう一つは、インサート成形後のアルミニウム合金形状物の冷却縮みと熱可塑性樹脂組成物の成形収縮の関係である。フィラーを含まない熱可塑性樹脂組成物の成形収縮率は小さなものでも0.6%程度である。一方、アルミニウム合金の冷却縮み、例えば熱可塑性樹脂組成物を射出してから室温まで100℃程度冷えるとして約0.2%、は熱可塑性樹脂組成物の成形収縮率よりずっと小さく、差がある。射出成形金型から離型して時間が経ち、熱可塑性樹脂組成物が落ち着いてくると、界面に内部歪が生じ僅かな衝撃で界面破壊が起こって剥がれてしまう。

【0042】この現象をより具体的に述べると次のようになる。アルミニウム合金では熱膨張率、詳しくは温度変化に対する線膨張率は $2 \sim 3 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ である。一方、PBTやPBT含有のポリマーコンパウンドのそれは $7 \sim 8 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ である。線膨張率を下げるため、フィラーの熱可塑性樹脂組成物における含有率は高い方が好ましく、含有率は20%以上、より好ましくは30%以上が好ましい。PBTやPBT含有のポリマーコンパウンドに高強度繊維や無機フィラーを含有率で30～50%含ませると線膨張率は $2 \sim 3 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ となりアルミニウムとほぼ一致する。

【0043】また、このとき成形収縮率も低下する。成形収縮率について言えば、PBTの高い結晶性が収縮率を上げているので、結晶性の低い樹脂、PET、PC、ABS、PS、その他を混ぜてコンパウンド化した方が更に低下できる。しかし、PBT濃度も下がるのでその最適含有率はまだ詳細には調べていない。

【0044】〔成形／射出成形〕射出成形金型を用意し、金型を開いてその一方にアルミニウム合金形状物をインサートし、金型を閉め、前記の熱可塑性樹脂組成物を射出し、金型を開き離型する方法である。形状の自由度、生産性など最も優れた成形法である。大量生産では、インサート用にロボットを用意すればよい。

【0045】次に、射出条件について述べる。金型温度、射出温度は高い方が良い結果が得られるが無理に上げることはなく、前記の熱可塑性樹脂組成物を使う通常の射出成形時とほぼ同様の条件で十分な接着効果が発揮できる。接着力を上げるためには、むしろ金型のゲート構造において出来るだけピンゲートを使うことに留意した方がよい。ピンゲートでは樹脂通過時に生じるせん断摩擦で瞬時に樹脂温度が上がりこれが良効果を生むこと

が多い。要するに、円滑な成形を阻害しない範囲で出来るだけ接着面に高温の樹脂溶融物が接するように工夫するのが良いようにみられた。

【0046】〔成形／射出成形以外の方法〕金型にアルミニウム合金形状物と薄い熱可塑性樹脂組成物からなる樹脂形状物の双方をインサートし、他方の金型で閉めて加熱しつつ押し付ける成形法、即ち加熱プレス成形でも一体化品を得ることができる。量産に適した方法ではないが、形状によっては使える可能性はある。接着の原理は、前記した射出接着と同じである。

【0047】その他に、パイプ状物、板状物などの一体化品が求められる場合に、押し出し成形という方法が使用されるが、この押し出し成形でも本発明は利用可能である。前述した熱可塑性樹脂組成物が、加熱溶融状態の時に処理されたアルミニウム合金形状物の表面と接触することが重要であるだけであり、理論的には成形方法を選ばないはずである。ただ、押し出し成形では溶融樹脂とアルミニウム合金形状物の表面の間にかかる圧力が射出成形等と比較すると著しく低い。この点で最強の接着力を示すことは期待できないが実用性との関係で十分使用に耐える設計があるはずである。

【0048】〔作用〕本発明によれば、アルミニウム合金形状物をアンモニア、ヒドラジン、ピリジン、及びアミン系化合物から選択される1種以上と接触させる。この工程を経たアルミニウム合金形状物と、ポリアルキレンテレフタレートを含む熱可塑性樹脂組成物は、インサートを使った射出成形、その他による手法で強固に接着することができる。実用的には、この熱可塑性樹脂組成物として、高濃度のフィラーを含むPBTやPBTを主成分とするコンパウンドが好ましい。

【0049】この様なことが可能になった理由は、アルミニウム合金をアンモニア、ヒドラジン、ピリジン、及びアミン系化合物から選択される1種以上と接触させる。この処理によりアルミニウム合金の表面が親PBT表面に変わったものと推定される。更に、各種のアルミニウム合金に対して前記の熱可塑性樹脂組成物を強固に付けられるようにするため、アミン系化合物水溶液処理の前に化学的エッチングや、塩基／酸水溶液への浸漬処理を加えた方法が使えることについて開示するものである。

【0050】本発明を使用することで、モバイル電子機器や家電機器の軽量化や、車載機器や部品の軽量化、ロボットの腕や足の軽量化、その他多くの分野で部品、筐体の供給に役立つものとみている。

【0051】

【発明の実施の形態】図1は、携帯電話ケースカバーの外観図である。図2は、図1で示す携帯電話ケースカバーをI-I線で切断したときの断面図である。ケースカバー1は、アルミニウム合金製の板材から機械加工により作られた金属フレーム2から形成されている。金属

フレーム2は、詳細にはプレス機とこれで駆動される金型により塑性加工し、更に必要に応じて切削加工して作られたものである。

【0052】金属フレーム2の内面には、隔壁と補強のために熱可塑性樹脂組成物のリブ3が一体に固着されている。この固着は後述する方法により射出成形されて金属フレーム2と一体化されている。射出に使用する熱可塑性樹脂組成物については前述したものである。リブ3を射出成形する前に金属フレーム2の表面は前述した各種方法により水溶液による浸漬処理が既になされている。

【0053】以下、リブ3等を射出成形法で固着する方法（射出固着）について詳細に説明する。前述した金属フレーム2は、前述したアンモニア、ヒドラジン、ピリジン、及びアミン系化合物から選択される1種以上と接触させる。この処理後可能な限り保管開始1週間以内に取出し、リブ3を射出するための射出成形金型にインサートする。図3は、金属フレーム2の表面に射出成形により熱可塑性樹脂組成物が充填される射出成形金型の断面図である。可動側型板10のキャビティーに、前処理された金属フレーム2を挿入配置する。

【0054】金属フレーム2をキャビティーに挿入した状態で可動側型板10を閉じる。キャビティー11は、可動側型板10と固定側型板13とを閉めた状態で、金属フレーム2、可動側型板10、固定側型板13で形成された空間である。このキャビティー11にランナー15、ゲート14を介してリブ3を構成する溶融樹脂が供給され、リブ3の成形を行う。完成されたケースカバー1の筐体は、金属フレーム2と熱可塑性樹脂組成物で作られたリブ3とが一体に接合されて、強度的にも、外観のデザイン上も金属の特徴を生かし、しかも筐体内部の形状、構造も複雑な形状とすることができる。

【0055】

【実施例】以下、本発明の実施例を実験例に代えて詳記する。

実験例1

市販の1mm厚のA1100アルミニウム合金板を購入した。20mm×50mmの長方形片100個に切断した。このアルミニウム片を両面テープでゴムシートに貼り付けブラスト装置に入れた。研磨量が約5μレベルになるようにエアーパルス時間を設定し、エアーブラスト処理した。このブラスト装置から取出し、平均で5時間以内置いた後、アセトン4リットルに10分浸漬して取出し、イオン交換水4リットルに漬けてかき混ぜプラスチック製ザルにあげ更にイオン交換水2リットルをかけて洗浄し、高圧空気で乾燥した。

【0056】次に、30リットルのアンモニアで満たした2重の大型ポリエチレン袋に先ほどのアルミニウム片を完全には重ならぬ様に入れて、少量のアンモニアガスを供給しつつ放置した。これを48時間後に取り出

し、高圧空気を吹き付けた後、乾燥空気で満たされている保管箱内に収納した。

【0057】2日後、保管箱からアルミニウム片を取り出して、油分等が付着せぬよう手袋で摘まんで射出成形金型にインサートした。金型を閉め、ガラス繊維20%、炭素繊維10%、超微粉炭酸カルシウム10%含有のPBT/PET樹脂(PBT約85%とPET約15%、三菱レイヨン(株)社製)を射出し、図4で示すように一体化した複合体を得た。

【0058】図4に示す矩形の基台は板状の金属片21である。これは先ほど得たアルミニウム片と同じ厚さ1mmであり20mm×50mmの長方形形状である。ここへ2個のピンゲート22、23から樹脂組成物が注入されボス形状物24とリブ形状物25が形成される。ボス形状物24は接着面が直径8mmの円形状であり、リブ形状物25は接着面が8mm×25mmの長方形形状である。ボス形状物24、リブ形状物25とも高さが8mmあり、ボス形状物24の方は中心に直径2mmの穴が開いておりトルク測定用のネジ山付き測定端をねじ込めるようにしてある。

【0059】金型温度は90℃とし、射出成形機の加熱筒の最終部分温度とノズル温度は260℃とした。成形品を成形後室内に1週間放置した後、接着力を検査した。アルミ板部分を机の上に押さえ付けボス形状物24およびリブ形状物25の先端を親指で水平方法に強く押して樹脂部分を剥がそうとしたが指に傷が行きそうになるまで押しても剥がすことは出来なかった。この簡易的な試験を10個の成形品について実施したが全て同じであった。

【0060】この10個を含む計70個について、ペンチでリブ形状物25の樹脂部を真上から(ペンチが垂直方向になるようにして)掴み、そのままペンチを傾けリブ形状物25を剥がそうとした。しかし、70個とも接着面は全く剥がれずリブ形状物25が途中から折れた。ボス形状物24を同様にペンチで挟んで折り曲げたところ、17個はアルミニウム板から剥がすことが出来たが、ボス形状物24の接着していたアルミ面には点々と小さな樹脂残片が残っており材料破壊が生じていた。残りの53個は剥がすことはできずボス形状物24が途中で折れた。

【0061】更に別の10個についてボス形状物24にある穴にネジ山付き測定端を突っ込んでトルク測定器を回した。ボス形状物24が剥がれる時のトルクを測ろうとしたが、全てのものでトルクが約200N・cmを過ぎた辺りで樹脂側の穴が削れてしまい空回りしボス形状物24は剥がれなかった。

【0062】更に別の10個を取って金属皿の上に乗せ、85℃と-40℃の間の温度サイクル試験を実施した。室温から+0.7℃/分で昇温して85℃にして2時間置き、次に0.7℃/分の速度で室温(実験時は2

5℃)まで戻し、1時間置いてからまた同じ速度で-40℃まで冷やした。-40℃に2時間置き、今度は+0.7℃/分で昇温して室温に戻し1時間置いてからまた昇温するという温度サイクル試験である。全100サイクルしてから前記と同じベンチとトルク測定器を使った試験をした。結果は温度サイクル試験をしない場合の試験結果と同じであった。

【0063】更に別の10個について高温高湿試験を実施した。具体的には85℃、60%湿度の条件下に24時間放置し室温下に1時間かけて戻してから前期と同じベンチとトルク測定器を使った試験をした。結果は高温高湿試験を行っていない前記試験結果と同じであった。全体として見た場合、接着物の破壊試験としては驚くほど安定した結果を得た。

【0064】実験例2

市販の1mm厚のA5052アルミニウム合金板を購入した。20mm×50mmの長方形片50個に切断した。これを実施例1と同じ方法で洗浄した。次に、1%濃度の水酸化ナトリウム水溶液をポリエチ製ビーカーに500g用意し、前述したアルミニウム片を浸漬した。2分後に引き上げ、水道水で十分に洗浄した。

【0065】次に、1%濃度の硝酸と0.2%濃度のフッ化水素酸を含む水溶液をポリエチ製ビーカーに500cc用意し、先ほどのアルミニウム片を1分間浸漬して中和した。引き上げて水道水で十分に洗浄した。次に、1%濃度のメチルアミン水溶液をポリエチ製ビーカーに500g用意し、先ほどのアルミニウム片を1分間浸漬し、引き上げて水道水で十分に洗浄した。

【0066】更に、ビーカーに満たしたアセトンに数秒漬けた後、高圧空気を吹き付けて乾燥し、乾燥空気で満たされている保管箱内に収納した。2日後、保管箱からアルミニウム片を取り出し、油分等が付着せぬよう手袋で摘まんで射出成形金型にインサートした。その後は実施例1と全く同様に成形を実施した。

【0067】得られた一体化物のうち10個について、アルミ板部分を机の上に押さえ付けボス形状物24およびリブ形状物25の先端を親指で水平方法に強く押して樹脂部分を剥がそうとしたが、全て、指に傷が行きそうになるまで押しても剥がすことは出来なかった。

【0068】この10個を含む計50個について、ペンチでリブ形状物25の樹脂部を真上から(ペンチが垂直方向になるようにして)掴み、そのままペンチを傾けリブ形状物25を剥がそうとした。しかし、50個とも接着面は全く剥がれずリブ形状物25が途中から折れた。ボス形状物24を同様にペンチで挟んで折り曲げたところ、7個はアルミニウム板から剥がすことが出来たが、ボス形状物24の接着していたアルミ面には点々と小さな樹脂残片が残っており材料破壊が生じていた。残りの43個は剥がすことはできずボス形状物24が途中で折れた。

【0069】実施例3

市販の1mm厚のA1100アルミニウム合金板を購入した。20mm×50mmの長方形片50個に切断した。これを実施例1と同じ方法で洗浄した。次に、5%濃度の亜硫酸ナトリウム水溶液をポリエチ製ビーカーに500g用意し、先ほどのアルミニウム片を浸漬した。10分後に引き上げ、水道水で十分に洗浄した。

【0070】次に、1%濃度のエチレンジアミン水溶液をポリエチ製ビーカーに500g用意し、先ほどのアルミニウム片を1分間浸漬し、引き上げて水道水で十分に洗浄した。更に、ビーカーに満たしたアセトンに数秒漬けた後、高圧空気を吹き付けて乾燥し、乾燥空気で満たされている保管箱内に収納した。

【0071】2日後、保管箱からアルミニウム片を取り出し、油分等が付着せぬよう手袋で摘まんで射出成形金型にインサートした。その後は実施例1と全く同様に成形を実施した。得られた一体化物のうち10個についてアルミ板部分を机の上に押さえつけボス形状物24およびリブ形状物25の先端を親指で水平方法に強く押して樹脂部分を剥がそうとしたが、全て、指に傷が行きそうになるまで押しても剥がすことは出来なかった。

【0072】この10個を含む計50個について、ペンチでリブ形状物25の樹脂部を真上から（ペンチが垂直方向になるようにして）掴み、そのままペンチを傾けリブ形状物25を剥がそうとした。しかし、50個とも接着面は全く剥がれずリブ形状物25が途中から折れた。ボス形状物24を同様にペンチで挟んで折り曲げたところ、10個はアルミニウム板から剥がすことが出来た

が、ボス形状物24の接着していたアルミ面には点々と小さな樹脂残片が残っており材料破壊が生じていた。残りの40個は剥がすことはできずボス形状物24が途中で折れた。

【0073】

【発明の効果】以上の詳記したように、本発明のアルミニウム合金と樹脂の複合体とその製造方法は、一体にされる熱可塑性樹脂組成物とアルミニウム合金形状物とは容易に剥がれることなく一体になる。従って、形状、構造上も機械的強度の上でも問題がない各種機器の筐体や部品、構造物等を作ることができる。本発明によって製造した筐体、部品、構造物は、軽量化や機器製造工程の簡素化に役立つものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、携帯電話ケースカバーの外観図である。

【図2】図2は、図1で示す携帯電話ケースカバーのI-I線で切断したときの断面図である。

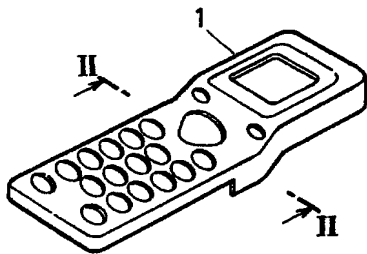
【図3】図3は、金属フレームの表面に射出成形により熱可塑性樹脂組成物が充填される射出成形金型の断面図である。

【図4】図4は、アルミニウム合金と樹脂の複合体の実験片である。

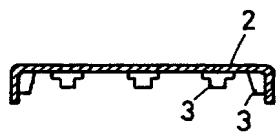
【符号の説明】

- 1…ケースカバー
- 2…金属フレーム
- 3…リブ

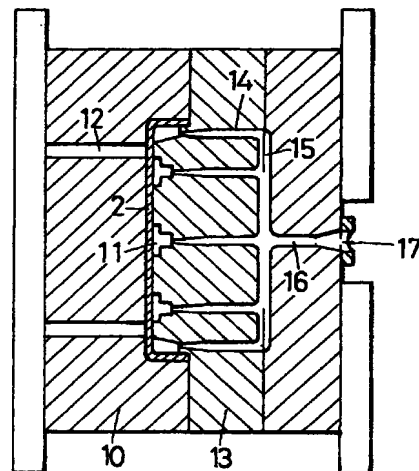
【図1】



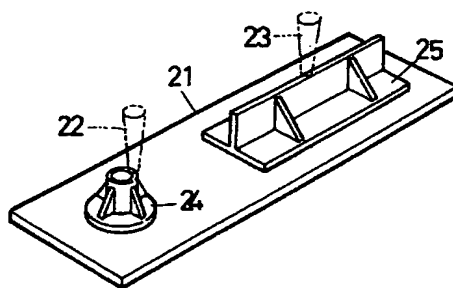
【図2】



【図3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 正雄
東京都中央区日本橋本町 1 丁目 10 番 5 号
大成プラス株式会社内
(72)発明者 白石 雅夫
東京都中央区日本橋本町 1 丁目 10 番 5 号
大成プラス株式会社内

F ターム(参考) 4F206 AA24E AA24K AA25K AB11
AB25 AD03 AD33 AD34 AH05
AH17 AH42 AH81 JA07 JB12
4F211 AA24 AD03 AH42 TA03 TC03
TH21 TN82



THIS PAGE BLANK (USPTO)